

Catalyst used in metathesis of olefins comprises aluminum oxide, rhenium and cesium**Publication number:** DE19947352**Publication date:** 2000-04-06**Inventor:****Applicant:** INST FRANCAIS DU PETROL (FR)**Classification:**

- International: *B01J23/36; C07C6/04; B01J23/16; C07C6/00; (IPC1-7):*
B01J23/36; B01J37/08; C07C5/03; C07C5/09;
C07C6/04; B01J23/36; B01J101/32; B01J103/10

- european: B01J23/36; C07C6/04

Application number: DE19991047352 19991001**Priority number(s):** FR19980012469 19981005**Also published as:**

US6277781 (B1)

FR2784040 (A1)

NL1013159C (C2)

Report a data error here**Abstract of DE19947352**

The catalyst comprises aluminum oxide, rhenium and cesium. An Independent claim is also included for the production of the catalyst comprising preparing a precursor of the catalyst based on psi -aluminum oxide and rhenium, and heat treating at more than 750 deg C in a non-reducing gas atmosphere.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

"*esp@cenet*"

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 47 352 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 47 352.8
㉔ Anmeldetag: 1. 10. 1999
㉕ Offenlegungstag: 6. 4. 2000

㉖ Int. Cl.⁷:
B 01 J 23/36
B 01 J 37/08
C 07 C 6/04
C 07 C 5/09
C 07 C 5/03
// (B01J 23/36,
101:32)B01J 103:10

DE 199 47 352 A 1

③① Unionspriorität:
98/12. 469 05. 10. 1998 FR

⑦① Anmelder:
Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, FR

⑦④ Vertreter:
Lewald, D., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 80331 München

⑦② Erfinder:
Antrag auf Nichtnennung

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Metathese-Katalysator auf Rhenium- und Cäsiumbasis und Verfahren zur Umwandlung von C₄-Olefin-Fractionen durch Metathese

⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen Katalysator und ein Verfahren zur Metathese von C₄-Olefin-Fractionen. Der Katalysator enthält Ruthenium, Cäsium und δ -Aluminiumoxid. Ein bevorzugter Katalysator enthält mindestens eine Rhenium-Verbindung, die auf einem Träger abgeschieden ist, der hauptsächlich aus Aluminiumoxid besteht, der bei einer Temperatur von über 750°C behandelt und mit mindestens einer Cäsium-Verbindung modifiziert worden ist. Auf diese Weise wird die Cyclisdauer zwischen zwei Regenerierungs-Arbeitsgängen beträchtlich verlängert. Der Katalysator ist verwendbar in einem Verfahren zur Herstellung von Propylen aus einer C₄-Olefin-Fraktion in drei Stufen: durch selektive Hydrierung von Butadien unter Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten, durch Abtrennung durch Destillation des Hauptanteils des Isobutens und durch Metathese der an 2-Buten reichen Fraktion mit Ethylen.

DE 199 47 352 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Katalysator, der umfaßt (und vorzugsweise besteht aus) δ -Aluminiumoxid, Rhenium und Cäsium, sowie ein Verfahren zur Herstellung des Katalysators. Die Erfindung betrifft außerdem ein Metathese-Verfahren, bei dem dieser Katalysator verwendet wird, sie betrifft insbesondere ein Verfahren zur Metathese einer C_4 -Olefin-Fraktion (d. h. einer Fraktion, die Butene enthält).

Gemäß einem speziellen Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Umwandlung einer C_4 -Kohlenwasserstoff-Fraktion, die Isobuten enthält, nach der selektiven Hydrierung von Butadien und Acetylen-Verbindungen und nach der Hydroisomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten durch Metathese mit Ethylen in Gegenwart eines Katalysators auf Rheniumbasis, der durch Einarbeitung von Cäsium und durch die Anwesenheit von δ -Aluminiumoxid verbessert worden ist.

Beim Cracken von leichten Paraffinen entstehen Ethylen und Propylen, die für die Petrochemie benötigt werden. Dabei entsteht auch eine bestimmte Anzahl von anderen Produkten, die eine C_4 -Kohlenwasserstoff-Fraktion, die im Prinzip Butadien, Isobuten, n-Butene und Butane enthält, sowie auch Spuren von Acetylen-Kohlenwasserstoffen umfassen.

Bei der Metathese-Reaktion werden solche Fraktionen, die häufig unzureichend ausgenutzt werden, in Verbindungen mit einem höheren Handelswert umgewandelt. So kann beispielsweise durch Metathese mit Ethylen einer C_4 -Olefin-Fraktion, die bereits einer selektiven Hydrierung von Butadien und Acetylen-Verbindungen und einer Hydroisomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten unterworfen worden ist, Propylen hergestellt werden.

Wenn eine solche Reaktion unter Verwendung der üblichen Metathese-Katalysatoren auf Rhenium-Basis mit einer Isobuten enthaltenden C_4 -Fraktion durchgeführt wird, polymerisiert diese teilweise beim Kontakt mit dem Katalysator und diese Sekundärreaktion führt zu einer starken Verkürzung der Cyclisdauer des Katalysators zwischen zwei Regenerierungs-Arbeitsgängen.

Die Einarbeitung von Cäsium in einen Metathese-Katalysator auf Rheniumbasis wurde bereits in dem französischen Patent FR-A-2 373 504 für die Herstellung von verzweigten Olefinen beschrieben. In dem US-Patent US-A-5 057 644 wurde Cäsium als mögliches zusätzliches Alkali-Element in einem bei 300 bis 600°C aktivierten Katalysator genannt, der in Gegenwart eines organischen Borans als Promotor verwendet wird. In FR-A-1 572 314 ist angegeben, daß die Selektivität eines Metathese-Katalysators insbesondere durch Zugabe von Cäsium erhöht werden kann und daß eine Aktivierung bei 300 bis 750°C erfolgt.

Das üblicherweise als Träger verwendete Aluminiumoxid ist allgemein ein γ -Aluminiumoxid und der Katalysator wird in einem Temperaturbereich wärmeaktiviert, der üblicherweise 750°C nicht übersteigt, obgleich in US-A-3 594 440 angegeben ist, daß es möglich ist, bis zu 900°C zu gehen, ohne daß irgendein spezieller Vorteil darin genannt wird. In einer jüngeren Publikation ist angegeben, daß die Aktivierung eines Cäsium-Rhenium-Aluminiumoxid-Katalysators bei einer Temperatur von mehr als 300°C mit keinem Vorteil verbunden ist, wobei der Katalysator hergestellt wird durch Imprägnieren von Aluminiumoxid mit Rhenium, Calciniere bei 550°C, Einführen von Cäsium durch Imprägnieren, Calciniere bei 500°C und anschließendes Aktivieren in Stickstoff (T. Kawai et al., "Journal of Molecular Catalysis", Band 76, S. 249-261, 1992).

Es wurde nun gefunden, daß die Verwendung eines Katalysators auf Rhenium- und Cäsiumbasis, der vor Durchfüh-

rung der Reaktion bei einer Temperatur von mehr als 750°C, im allgemeinen bei höchstens 1000°C, behandelt worden ist, zu einer beträchtlichen Verminderung der Deaktivierungsrate führt, ohne die Aktivität beispielsweise für die Metathese-Reaktion wesentlich zu beeinflussen, wodurch die Dauer der Cyclen zwischen zwei Regenerierungsstufen beträchtlich verlängert wird.

Ohne an eine spezielle Interpretation gebunden zu sein, wird angenommen, daß durch die Wärmeaktivierung eines γ -Aluminiumoxids bei Temperaturen oberhalb von 750°C und im allgemeinen bei höchstens 1000°C dieses teilweise in δ -Aluminiumoxid umgewandelt wird. Die günstige Auswirkung auf das Leistungsvermögen des Katalysators kann auf die Anwesenheit dieses Typs von Aluminiumoxid in Kombination mit der Anwesenheit von Cäsium zurückgeführt werden.

Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator umfaßt somit (und besteht vorzugsweise aus) mindestens drei Komponenten:

- einen porösen Träger auf Aluminiumoxidbasis, allgemeiner einen Träger, der im Prinzip aus Aluminiumoxid besteht und zweckmäßig mindestens 75 Gew.-% Aluminiumoxid enthält, vorzugsweise aus Aluminiumoxid besteht, wobei mindestens ein Teil des Aluminiumoxids (mindestens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-% und am meisten bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%) δ -Aluminiumoxid ist
- 0,01 bis 20 Gew.-% Rhenium; und
- 0,01 bis 5 Gew.-% Cäsium.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung des genannten Katalysators. Bei diesem Verfahren wird ein Katalysator-Vorläufer auf Basis von γ -Aluminiumoxid und Rhenium gebildet und dieser Vorläufer wird in einer nicht reduzierenden Gasatmosphäre einer Behandlung bei mehr als 750°C unterworfen. Bei einer Ausführungsform enthält der Vorläufer außerdem Cäsium. Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird der Vorläufer, der Rhenium, jedoch kein Cäsium enthält und bei mehr als 750°C; wärmebehandelt worden ist, mit einer Cäsium-Verbindung imprägniert, getrocknet und danach aktiviert.

Der poröse Ausgangsträger basiert auf γ -Aluminiumoxid und er enthält vorzugsweise mindestens 75 Gew.-% Aluminiumoxid und hat zweckmäßig eine beträchtliche Oberflächengröße von beispielsweise mindestens 10 m²/g, vorzugsweise mindestens 50 m²/g, und ein ausreichendes Porenvolumen von beispielsweise mindestens 0,1 ml/g, vorzugsweise von 0,3 bis 1 ml/g.

Die Rhenium-Verbindung kann in den Träger eingeführt werden beispielsweise durch Dampfphasen-Sublimation oder durch Imprägnieren mit einer Lösung. Im allgemeinen wird das trockene Imprägnierungsverfahren bevorzugt angewendet, wenn die Rhenium-Verbindung in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem Kohlenwasserstoff, einem Alkohol oder einem Ether, gelöst ist. Die Menge des Rheniums auf dem Träger wird eingestellt durch Auswahl der Konzentration der Imprägnierungslösung. Wenn die Menge des Rheniums, die durch Imprägnieren eingeführt werden soll, höher ist als diejenige, die eine Lösung an ihrer Sättigungsgrenze erlaubt, muß der Arbeitsgang mehrmals durchgeführt werden mit dazwischengeschalteten Trocknungsstufen, um das Imprägnierungs-Lösungsmittel bei einer Temperatur von 90 bis 250°C, vorzugsweise von 100 bis 180°C, zu eliminieren. Auf diese Weise können 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-%, metalli-

sches Rhenium, eingeführt werden. Bevorzugte Rhenium-Verbindungen sind Rheniumheptoxid, Ammoniumperhenat und Perheniumsäure.

Nach der Rhenium-Imprägnierungsstufe erhält man einen Katalysator-Vorläufer, danach wird die Trocknung bei einer Temperatur von beispielsweise 90 bis 250°C, vorzugsweise von 100 bis 180°C, durchgeführt, woran sich ein Calcinieren bei einer Temperatur von mehr als 750°C und zweckmäßig bei höchstens 1000°C, vorzugsweise bei mehr als 800°C und zweckmäßig bei höchstens 900°C, in einer nicht reduzierenden Gasatmosphäre, beispielsweise in Sauerstoff, Stickstoff oder Argon, in mit Stickstoff verdünntem Sauerstoff, vorzugsweise in Luft, unter statischen oder dynamischen Bedingungen anschließt, wobei ein langsamer Gasstrom jedoch bevorzugt ist. Die Feuchtigkeits-Menge in dem Gasstrom wird vorzugsweise unter 200 ppm (Teilen pro Million Teilen) gehalten. Es ist aber auch möglich, das Erwärmen in einer Atmosphäre durchzuführen, die aus Methan-Verbrennungsgasen oder Erdgas in Gegenwart eines Überschusses von Luft besteht. Die Dauer dieser Aktivierungs-Behandlung beträgt beispielsweise 10 min bis 5 h oder mehr, danach wird der erhaltene Vorläufer in einer Atmosphäre, die vorzugsweise wasserfrei ist, abgekühlt. Während der Calcinierungs-Behandlung wird ein Teil des γ -Aluminiumoxids in δ -Aluminiumoxid, beispielsweise mindestens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% δ -Aluminiumoxid, bezogen auf das Ausgangs-Aluminiumoxid, umgewandelt.

Die Cäsium-Verbindung kann unter Anwendung irgendeines der üblichen Verfahren, wie es in der heterogenen Katalyse angewendet wird, beispielsweise durch Lösungs-Imprägnierung, in den Träger eingeführt werden. Im allgemeinen ist es bevorzugt, das vorstehend beschriebene trockene Imprägnierungsverfahren anzuwenden. Die Cäsium-Verbindung wird in Wasser gelöst. Das Volumen der Lösung ist geringer als oder höchstens gleich dem Volumen der Poren des Trägers. Die Cäsiummenge auf dem Träger wird eingestellt durch Auswahl der Konzentration der Imprägnierungslösung. Wenn die Menge, die durch Imprägnieren eingeführt werden soll, höher ist als diejenige, die durch eine Lösung an ihrer Sättigungsgrenze eingeführt werden kann, muß der Arbeitsgang mehrmals wiederholt werden mit dazwischenliegenden Trocknungsstufen, um das Imprägnierungs-Lösungsmittel beispielsweise bei einer Temperatur von 90 bis 250°C, vorzugsweise von 100 bis 180°C, zu eliminieren. Dadurch ist es möglich, 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, metallisches Cäsium einzuführen. Die Cäsium-Verbindung ist zweckmäßig ein Salz, beispielsweise ein Halogenid oder ein Sulfat, vorzugsweise ein Nitrat.

Die nach den vorhergehenden Stufen erhaltene katalytische Zusammensetzung wird durch Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 400 und 1000°C, vorzugsweise zwischen 500 und 900°C, besonders bevorzugt zwischen 400 und 600°C, aktiviert. Wenn die Temperatur auf über 750°C erhöht wird, ist die Bildung von δ -Aluminiumoxid festzustellen, es geht aber auch Rhenium verloren, offensichtlich wegen der Anwesenheit des Cäsiums. Dieses Erhitzen wird in einer nicht reduzierenden Gasatmosphäre, beispielsweise in Sauerstoff, Stickstoff oder Argon, in mit Stickstoff verdünntem Sauerstoff, vorzugsweise in Luft, unter statischen oder dynamischen Bedingungen durchgeführt, wobei ein langsamer Gasstrom jedoch bevorzugt ist. Die Feuchtigkeitsmenge des Gasstroms wird vorzugsweise unter 200 ppm (Teilen pro Million Teilen) gehalten. Die Dauer der Aktivierungs-Behandlung beträgt beispielsweise 10 min bis 5 h oder mehr, danach wird der erhaltene aktive Katalysator in einer Atmosphäre, die vorzugsweise wasserfrei ist, abge-

kühlt. Vorteilhaft wird eine Spülung mit Stickstoff durchgeführt, falls erforderlich, bevor der Katalysator mit der Kohlenwasserstoffhaltigen Beschickung in Kontakt gebracht wird.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Metathese-Verfahren, bei dem der vorstehend beschriebene oder nach dem vorstehend beschriebenen Herstellungsverfahren erhaltene Katalysator verwendet wird.

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Metathese einer 2-Buten enthaltenden C₄-Olefin-Fraktion unter Bildung von Propylen und Isobuten.

Wenn die genannte Fraktion Diolefine, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten und Acetylen-Verunreinigungen enthält, umfaßt dieses Verfahren vor der Metathese:

- 1) die selektive Hydrierung der Diolefine und Acetylen-Verunreinigungen unter Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten unter Bildung eines Abstroms, der hauptsächlich 2-Buten und Isobuten und praktisch keine Diolefine oder Acetylen-Verbindungen enthält; und
- 2) die anschließende Abtrennung durch Destillation einer Überkopf-Fraktion, die hauptsächlich Isobuten und 1-Buten enthält, die in der ersten Stufe nicht umgewandelt worden sind, und einer Boden-Fraktion, die im wesentlichen 2-Buten und Butan sowie einen geringen Rest an Isobuten enthält;

wobei sich an die Metathese die Abtrennung des Propylen anschließt.

Erfindungsgemäß wird somit ein Verfahren zum Behandeln einer C₄-Kohlenwasserstoff-Fraktion, die hauptsächlich Isobuten, n-Butene, Butane, 1,3-Butadien in variierenden Mengen enthält, vorgeschlagen, das umfaßt die selektive Hydrierung der Diolefine und Acetylen-Verunreinigungen unter Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten, die Abtrennung des Isobutens durch Destillation und die Metathese der 2-Buten-Fraktion aus der vorhergehenden Stufe mit Ethylen, wodurch 1,3-Butadien und die n-Butene in Propylen umgewandelt werden, das beispielsweise für die Polymerisation verwendet werden kann. In der Stufe der Metathese ermöglicht die Verwendung eines durch Cäsium modifizierten Rhenium-Katalysators die Tolerierung eines verhältnismäßig hohen restlichen Isobuten-Gehaltes in der 2-Buten-Fraktion und auf diese Weise kann die Härte der Isobuten-Destillation verringert werden.

Das bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere ein Verfahren zur Umwandlung einer C₄-Olefin-Fraktion in Isobuten und Propylen, wobei die genannte Fraktion Diolefine, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten und Acetylen-Verunreinigungen enthält, wobei das Verfahren die folgenden Stufen umfaßt, die nacheinander durchgeführt werden:

- 1) die selektive Hydrierung der Diolefine und Acetylen-Verunreinigungen unter Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten, wobei man einen Abstrom erhält, der hauptsächlich 2-Buten und Isobuten und praktisch keine Diolefine oder Acetylen-Verbindungen enthält, vorzugsweise durch Leiten der genannten Fraktion in flüssiger Phase über einen Katalysator, der mindestens ein Metall aus der Gruppe Nickel, Palladium und Platin enthält, das auf einem Träger abgeschieden ist, bei einer Temperatur von 20 bis 200°C, einem Druck von 0,1 bis 5 MPa, einer Raumgeschwindigkeit von 0,5 bis 10 h⁻¹ mit einem H₂/Diolefin-Molverhältnis von 0,5 bis 5, vorzugsweise von 1 bis 3;
- 2) die Abtrennung durch Destillation einer Überkopf-

Fraktion, die hauptsächlich Isobuten und 1-Buten enthält, die in der ersten Stufe nicht umgewandelt worden sind, und einer Bodenfraktion, die im wesentlichen 2-Buten und Butan sowie eine geringe Restmenge an Isobuten enthält; und

3) die Metathese der 2-Buten-Fraktion aus der vorhergehenden Stufe mit Ethylen in Gegenwart eines wie vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysators, der δ -Aluminiumoxid, Rhenium und Cäsium enthält (wobei der Katalysator vorzugsweise einer Behandlung bei einer Temperatur von mehr als 750°C und höchstens 1000°C unterworfen worden ist, um einen Teil des Aluminiumoxids in δ -Aluminiumoxid umzuwandeln), bei einer Temperatur in dem Bereich von 0 bis 100°C und bei einem Druck, der mindestens gleich dem Dampfdruck der Reaktionsmischung bei der Reaktionstemperatur ist, unter Bildung eines Propylen enthaltenden Abstroms, wobei sich an die Metathese die Abtrennung von Propylen anschließt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Metathese-Reaktion vorzugsweise in der flüssigen Phase in Abwesenheit von Sauerstoff, Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, Stickstoff enthaltenden Verbindungen oder Schwefel enthaltenden Verbindungen und Feuchtigkeit bei einer Temperatur in dem Bereich von 0 bis 100°C, vorzugsweise in dem Bereich von 30 bis 100°C, und bei einem Druck von mindestens dem Dampfdruck der Reaktionsmischung bei der Reaktionstemperatur durchgeführt.

Der Katalysator kann in einem Fixbett verwendet werden. Da er häufig regeneriert werden muß, ist es in diesem Fall dann erforderlich, mindestens zwei Reaktoren parallel bereitzustellen, von denen einer in Betrieb ist, während der andere regeneriert wird. Es ist auch möglich, ein System mit beweglichem Katalysatorbett zu verwenden, beispielsweise ein solches, wie es in dem französischen Patent FR-A-2 608 595 beschrieben ist. Der Katalysator wird in regelmäßigen Zeitabständen aus dem Boden des Reaktors abgezogen und in ein kontinuierliches Regenerierungs-System überführt, aus dem der regenerierte Katalysator in den Kopf des Reaktors zurückgeführt wird.

Wegen der Beschränkungen, die durch die Thermodynamik gegeben sind, werden nicht-umgewandelte Reaktanten fraktioniert und können in den Metathese-Reaktor im Kreislauf zurückgeführt werden.

Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung, ohne jedoch ihren Schutzbereich einzuschränken.

Beispiel 1

Ein Metathese-Katalysator wurde hergestellt durch trockenes Imprägnieren eines γ -Aluminiumoxids mit einer spezifischen Oberflächengröße von 180 m²/g unter Verwendung einer wäßrigen Perrheniumsäure-Lösung (Gehalt an Rheniummetall: 54,08 Gew.-%) zur Herstellung eines Katalysators, der etwa 7 Gew.-% Rhenium enthielt. Der imprägnierte Feststoff wurde 12 h lang bei einer Temperatur von 120°C statisch getrocknet, dann in einen Ofen eingeführt, der mit einem Gas gespült wurde, das aus den Verbrennungsgasen aus einem Erdgasbrenner in Gegenwart von überschüssiger Luft bestand und in dem die Temperatur allmählich auf 800°C erhöht wurde. Nachdem der Katalysator mindestens 15 min lang konstant bei dieser Temperatur gehalten worden war, wurde er in einem Strom aus trockenem Stickstoff auf Umgebungstemperatur abgekühlt.

Dann wurde der Katalysator durch Einarbeitung von Cäsium modifiziert. Zu diesem Zweck wurde er mit einer wäßrigen Cäsiumnitrat-Lösung, deren Konzentration so war,

daß etwa 1% Cäsium in den Katalysator eingeführt wurden, trocken imprägniert. Nachdem die Imprägnierung beendet war, wurde der Feststoff 12 h lang unter statischen Bedingungen bei einer Temperatur von 120°C getrocknet, dann in einen mit einem Luftstrom gespülten Ofen eingeführt und die Temperatur wurde allmählich auf 550°C erhöht. Nachdem die Temperatur 2 h lang bei diesem Wert konstant gehalten worden war, wurde der Katalysator in einem trockenen Stickstoffstrom auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Der erhaltene Katalysator enthielt 6,75% Rhenium und 1% Cäsium (angegeben in Gew.-%, ausgedrückt als Metall).

Die Metathese-Reaktion wurde in einer kontinuierlichen Mikropilot-Anlage durchgeführt, die einen Rohr-Reaktor aus rostfreiem Stahl aufwies, der mit 15 g des oben hergestellten Katalysators beschickt wurde. Der Reaktantenstrom bestand aus Ethylen und einer C₄-Fraktion, die vorher einer selektiven Hydrierung und Hydroisomerisierung unterworfen worden war und aus der ein Teil des Isobutens durch Destillation extrahiert worden war. Ihre Zusammensetzung war wie folgt:

	Gew.-%
gesättigte Verbindungen	37,1
1-Buten	3,5
Isobuten	10,5
2-Buten	43,7
C ₅ -Verbindungen	5,2

Die eingeführte Ethylenmenge war so, daß das Molverhältnis zwischen Ethylen und 2-Buten 1 : 1 betrug. Die gesamte Strömungsrate durch den Reaktor betrug 25,5 g/h. Die Temperatur wurde bei 60°C konstant gehalten und der Druck wurde auf 35 bar eingestellt. Nach 12-stündigem Betrieb betrug die Umwandlung des 2-Butens 62%, die Umwandlung des 1-Butens betrug 34% und die Umwandlung des Isobutens betrug 15%. Diese Umwandlungen blieben 80 h lang stabil, dann begannen sie abzunehmen.

Bei einer industriellen Arbeitsweise wäre es erforderlich, den Katalysator zu regenerieren und die Betriebszyklusdauer würde 80 h betragen.

Patentsprüche

1. Katalysator, **dadurch gekennzeichnet**, daß er δ -Aluminiumoxid, Rhenium und Cäsium umfaßt.
2. Katalysator nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß er mindestens 75 Gew.-% Aluminiumoxid, 0,01 bis 20 Gew.-% Rhenium und 0,01 bis 5 Gew.-% Cäsium umfaßt.
3. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß er mindestens 0,5 Gew.-% δ -Aluminiumoxid umfaßt.
4. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß er aus Aluminiumoxid, Rhenium und Cäsium besteht und mindestens 0,5 Gew.-% δ -Aluminiumoxid enthält.
5. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß er 5 bis 50 Gew.-% δ -Aluminiumoxid enthält.
6. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Vorläufer des Katalysators auf Basis von γ -Aluminiumoxid und Rhenium gebildet wird und dieser Vorläufer bei einer Temperatur von mehr als 750°C; in einer nicht reduzierenden Gasatmosphäre wärmebehandelt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**,

net, daß der Vorläufer außerdem Cäsium enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorläufer, der kein Cäsium enthält und wärmebehandelt worden ist, mit einer Cäsium-Verbindung imprägniert, getrocknet und aktiviert wird. 5

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der poröse Träger auf Aluminiumoxid-Basis des Metathese-Katalysators mindestens 75 Gew.-% Aluminiumoxid umfaßt und eine Oberflächengröße von mindestens $10 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von mindestens $0,1 \text{ ml/g}$ aufweist. 10

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die zum Imprägnieren des Katalysators verwendete Rhenium-Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe Rheniumheptoxid, Ammoniumperhenat und Perrheniumsäure. 15

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zum Imprägnieren des Katalysators verwendete Cäsium-Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe der Cäsiumhalogenide, -sulfate und -nitrate. 20

12. Metathese-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder ein Katalysator, wie er bei dem Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11 erhalten wird, verwendet wird. 25

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Metathese einer C_4 -Olefin-Fraktion, die 2-Buten enthält, unter Bildung von Propylen und Isobuten bei einer Temperatur von 0 bis 100°C und bei einem Druck von mindestens gleich dem Dampfdruck der Reaktionsmischung bei der Reaktionstemperatur angewendet wird. 30

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, zur Metathese einer C_4 -Olefin-Fraktion zur Bildung von Isobuten und Propylen, wobei die genannte Fraktion Diolefine, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten und Acetylen-Verunreinigungen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren vor der Metathese umfaßt: 35

1) die selektive Hydrierung der Diolefine und Acetylen-Verunreinigungen unter Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten zur Bildung eines Abstroms, der hauptsächlich 2-Buten und Isobuten und praktisch keine Diolefine oder Acetylen-Verbindungen enthält, und 40

2) die anschließende Abtrennung durch Destillation einer Überkopf-Fraktion, die hauptsächlich Isobuten und 1-Buten, die in der ersten Stufe nicht umgewandelt worden sind, enthält, und einer Boden-Fraktion, die im wesentlichen 2-Buten und Butan sowie einen geringen Rest an Isobuten enthält; 45

wobei sich an die Metathese die Abtrennung des Propylens anschließt. 50

55

60

65

- Leerseite -